



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 62 355 A 1**

(61) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 125/02**  
C 09 D 133/10  
B 01 F 17/52  
C 08 F 220/02  
C 08 F 220/34  
C 08 F 220/60

(21) Aktenzeichen: 100 62 355.7  
(22) Anmeldetag: 14. 12. 2000  
(43) Offenlegungstag: 28. 6. 2001

(31) Unionspriorität:  
P 11-370644 27. 12. 1999 JP  
P 11-370645 27. 12. 1999 JP

(72) Erfinder:  
Shimizu, Yoshio, Tokio/Tokyo, JP; Maruyama,  
Takanobu, Tokio/Tokyo, JP; Komatsu, Masanori,  
Tokio/Tokyo, JP

(71) Anmelder:  
Lion Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:  
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwahnhäusser,  
80538 München

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Verwendung eines ampholytischen, amphiphilen Copolymers als Oberflächenbehandlungsmittel und Oberflächenbehandlungszusammensetzung, die das Copolymer enthält

(57) Die Erfindung betrifft eine Oberflächenbehandlungszusammensetzung, die ein Copolymer aus einem anionischen Vinylmonomer (A), einem kationischen Vinylmonomer (B) und einem in Wasser unlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomer (C) enthält. Die Oberflächenbehandlungszusammensetzung kann auf ein zu reinigendes Substrat (Substanz) aufgebracht werden oder sie kann in Form einer wässrigen Lösung derselben zum Waschen verwendet werden und sie kann auch auf der Oberfläche des Substrats (der Substanz) festgehalten werden, um das Substrat (die Substanz) gegen Verschmutzung oder Staub zu schützen oder auch um die Entfernung von Schmutz oder Staub von der Oberfläche zu erleichtern.

# DE 100 62 355 A 1

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines Copolymers, das zum Behandeln sowohl von harten Oberflächen aus beispielsweise rostfreiem Stahl und Kunststoffen als auch von weichen Oberflächen aus beispielsweise Haaren und Fasern geeignet ist, eine das Copolymer enthaltende Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung des Copolymers.

10 Verfahren zur Behandlung von harten Oberflächen aus beispielsweise rostfreiem Stahl, Gläsern und Kunststoffen sowie auch von weichen Oberflächen aus beispielsweise Haaren und Fasern sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt. Bei vielen der Oberflächenbehandlungsmittel, die bei diesen Verfahren verwendet werden, werden jedoch die Oberflächen leicht beschädigt, wenn sie mit einem speziellen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Erwünscht sind daher Oberflächenbehandlungsmittel in Form von wässrigen Lösungen. Andererseits werden viele der Oberflächenbehandlungsmittel mit Wasser oder Spülwasser leicht entfernt, während sie in der üblichen Weise verwendet werden, und deshalb sind wasserbeständige Oberflächenbehandlungsmittel erwünscht. Es gibt bisher kein Oberflächenbehandlungsmittel, das diesen beiden gegensätzlichen Forderungen vollständig genügt.

15 Als Oberflächenbehandlungsmittel ist beispielsweise in der ungeprüften publizierten japanischen Patentanmeldung (nachstehend als "J. P. KOKAI" bezeichnet) Nr. Sho 62-260895 ein flüssiges wässriges Detergents für harte Oberflächen beschrieben, das eine durch Copolymerisieren eines kationischen Vinylmonomers mit einem anionischen Vinylmonomer erhaltene ampholytische Verbindung enthält. Obgleich in einem Beispiel darin ein Methylmethacrylat-Copolymer beschrieben ist, kann man nicht sagen, dass dabei eine hochmolekulare Verbindung erhalten wird, die zur Verbesserung der Haftung an einem Substrat geeignet ist, dessen Oberfläche behandelt werden soll, weil die hydrophobe Gruppe in dem Esterrest des Methylmethacrylat-Monomers nur klein ist. Das Detergent erfüllt somit nicht vollständig beide Anforderungen gleichzeitig. Außerdem wird Isopropanol, ein organisches Lösungsmittel, als Polymerisations-Lösungsmittel in einem Beispiel verwendet, in dem Methylmethacrylat copolymerisiert wird. Man kann nicht sagen, dass dieses Polymerisations-Verfahren wirksam ist, weil dabei die Probleme auftreten, dass die Kosten steigen und dass je nach Verwendung des Oberflächenbehandlungsmittels das Lösungsmittel entfernt werden muss.

20 In J. P. KOKAI Nr. Sho 53-149292 sind ein Papier-Verstärkungsmittel und ein hochmolekulares Koagulans beschrieben, die ein Vinylmonomer, das eine quaternäre Ammoniumgruppe enthält, ein Vinylmonomer, das eine Carboxylgruppe enthält, und ein (Meth)Acrylamidvinylmonomer als unerlässliche Komponenten enthalten, die mit einem anderen Vinylmonomer copolymerisiert werden können. Sie erfüllen aber ebenfalls nicht vollständig die oben genannten beiden Forderungen. Was eine daraus hergestellte Zusammensetzung angeht, so wird das (Meth)Acrylamidvinyl-Monomer in einer großen Menge als eine unerlässliche Komponente zur Erhöhung des Molekulargewichtes verwendet, weil es zur Herstellung des Papier-Verstärkungsmittels und des hochmolekularen Koagulans verwendet wird. Es ist schwierig, das Polymer als Tensid zu verwenden, weil es ein sehr hohes Molekulargewicht hat und dadurch die Viskosität der Flüssigkeit auch dann erhöht, wenn seine Konzentration niedrig ist. Bezuglich des Herstellungsverfahrens des Polymers finden sich keine klaren Angaben in der Beschreibung außer der Angabe, dass das Polymer durch radikalische Polymerisation hergestellt wird.

25 In J. P. KOKAI Nr. Hei 1-55320 wird eine Detergents-Zusammensetzung für Haushaltsgeschirr beschrieben, die dadurch charakterisiert ist, dass sie ein Bipolymer enthält, das ein anionisches Vinylmonomer und ein kationisches Vinylmonomer umfasst. Auch diese Zusammensetzung erfüllt nicht vollständig die beiden oben genannten Forderungen.

30 J. P. KOKAI Nr. Hei 4-236208 bezieht sich auf einen Siliciumdioxid-Scale-Inhibitor für geothermisches Wasser, der dadurch charakterisiert ist, dass er (Meth)Acrylsäure und ein kationisches Monomer als unerlässliche Komponenten enthält, die mit einem nicht-ionischen Monomer in einem wasserlöslichen Lösungsmittel mit einem pH-Wert von nicht höher als 4 polymerisiert werden. Wenn dieser Siliciumdioxid-Scale-Inhibitor als Oberflächenbehandlungsmittel verwendet wird, können die vorstehend beschriebenen beiden Forderungen nicht vollständig erfüllt werden, weil das wasserlösliche nicht-ionische Monomer darin enthalten ist.

35 Wie vorstehend beschrieben, konnte bei dem Stand der Technik ein wasserbeständiges Oberflächenbehandlungsmittel in Form einer wässrigen Lösung bisher nicht erhalten werden.

40

### Zusammenfassung der Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirksames Oberflächenbehandlungsmittel (Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung) bereitzustellen, das (die) auf ein zu reinigendes Substrat (Substanz) aufgebracht werden kann und in Form einer wässrigen Lösung desselben (derselben) zum Waschen verwendet werden kann und auch auf der Oberfläche des Substrats festgehalten werden kann, um das Substrat gegen Verschmutzung (Fleckenbildung) oder Staub zu schützen oder auch um den Schmutz oder Staub von der Oberfläche leicht entfernbare zu machen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung, die als wässrige Zusammensetzung verwendbar ist, um die Oberflächen frei von Schmutz (Flecken) zu halten, sowie auch eine Detergents-Zusammensetzung für harte Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

Noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Oberflächenbehandlungsmittels anzugeben. Nach umfangreichen Untersuchungen mit dem Ziel, die vorstehend beschriebenen Probleme zu lösen, haben die Erfinder gefunden, dass die Probleme gelöst werden können durch Verwendung eines Copolymers, das ein spezifisches Vinylmonomer enthält, als Oberflächenbehandlungsmittel.

45 Die vorliegende Erfindung betrifft nämlich die Verwendung eines Copolymers aus einem anionischen Vinylmonomer (A), einem kationischen Vinylmonomer (B) und einem wasserunlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomer (C) als Oberflächenbehandlungsmittel.

50 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung, die das Copolymer

# DE 100 62 355 A 1

enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des Copolymers, das die Stufe der Polymerisation eines anionischen Vinylmonomers (A), eines kationischen Vinylmonomers (B) und eines wasserunlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomers (C) in einem wässrigen Lösungsmittel mit einem pH-Wert von 1 bis 6 bei einer Temperatur von 50 bis 95°C umfasst.

5

## Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

Die erfindungsgemäß zu behandelnden Oberflächen umfassen sowohl harte Oberflächen aus beispielsweise rostfreiem Stahl, Glas und Kunststoffen als auch weiche Oberflächen aus beispielsweise Haaren und Fasern. Das erfindungsgemäß 10 Oberflächenbehandlungsmittel (Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung) eignet sich somit dazu, die Ablagerung von Schmutz oder Staub auf den Oberflächen zu verhindern oder die Entfernung von Schmutz oder Staub zu erleichtern. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Oberflächenbehandlungsmittel in Detergentien für Haar und Körper, z. B. in Shampoos, Abspülmitteln und Seifen; Kosmetika; Detergentien für Fasern wie Kleidungsstücken, Vorhängen und Ausstattungen aus Stoff bzw. Geweben; und in flüssigen Haushalts-Detergentien für Küche, Küchenherde, Fliesen, 15 Bäder, Holzmöbel, Fußböden und Elektrogeräte fungieren.

15

Die erfindungsgemäß verwendbaren anionischen Vinylmonomeren (A) umfassen beispielsweise Carboxylgruppen-haltige Vinylmonomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Vinylmonomere. Zu Beispielen für die Carboxylgruppen-haltigen Monomer-Einheiten gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, 3-Butensäure, 3-Methylbutensäure, 4-Pentensäure, 4-Methyl-4-pentensäure, 5-Hexensäure, 5-Methyl-5-hexensäure, 8-Octensäure, 8-Methyl-8-octensäure, 11-Dodecensäure, 11-Methyl-11-dodecensäure, 15-Hexadecensäure und 15-Methyl-15-hexadecensäure. Zu Beispielen für die Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer-Einheiten gehören Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methacrylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethansulfonsäure, Acrylamidoethansulfonsäure, Methansulfonsäure-acrylat, Ethansulfonsäure-acrylat, Acrylamidopropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure und 2-Acrylamido-n-butansulfonsäure.

20

Die Carboxylgruppen und Sulfonsäuregruppen umfassen nicht nur die Säuregruppen, sondern auch ihre Salze. Die Salze können allein oder in Kombination mit Säuren für die Bildung von Copolymeren verwendet werden. Zu den Salzen der Carboxylgruppen-haltigen Monomeren und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren gehören ihre Alkalimetallsalze und ihre organischen Aminsalze, die erhalten werden durch Verwendung von Ammoniak, Triethylamin, Triethanolamin und dgl. Die Carboxylgruppen- oder Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer-Einheit des erhaltenen Copolymers kann mit einem Alkali neutralisiert werden, wobei man das erfindungsgemäß Polymer erhält.

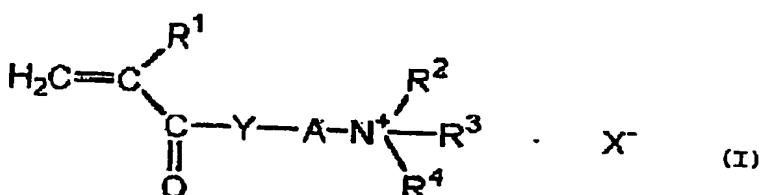
25

Die anionischen Vinylmonomeren (A) sind vorzugsweise Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methacrylsulfonsäure und Styrolsulfonsäure; Vinylgruppen-haltige Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure [Acrylsäure und Methacrylsäure werden nachstehend als "(Meth)Acrylsäure" bezeichnet], Crotonsäure und Maleinsäure und ihre Salze. Unter ihnen sind die Vinylgruppen-haltigen Carbonsäuren und ihre Salze bevorzugt. (Meth)Acrylsäure ist besonders bevorzugt. Die anionischen Vinylmonomeren können entweder allein oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden.

30

Die kationischen Vinylmonomeren (B) sind vorzugsweise Vinylmonomere, die mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe oder eine tertiäre Aminogruppe in dem Molekül aufweisen. So ist beispielsweise mindestens ein kationisches Vinylmonomer der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) bevorzugt:

35



45

worin bedeuten:

50

R¹ H oder die Methylgruppe,  
Y ein Sauerstoffatom oder NH,

A eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die eine oder mehr Hydroxylgruppen enthalten kann,

55

R² H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

55

R³ und R⁴ jeweils eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und  
X⁻ ein Gegenanion.

Zu Beispielen dafür gehören die Hydrochloride, Sulfate, Citrate und Oxalate von Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylaten wie Dimethylaminoethyl-(meth)acrylat, Diethylaminoethyl-(meth)acrylat und Dipropylaminoethyl-(meth)acrylat, und die quaternären Verbindungen derselben, die erhalten werden durch Quaternisieren derselben mit einem Alkylhalogenid oder dgl.; und die Hydrochloride, Sulfate, Citrate und Oxalate von Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamiden, wie Dimethylaminoethyl-(meth)acrylamid, Dimethylaminopropyl-(meth)acrylamid und Diethylaminopropyl-(meth)acrylamid, sowie die quaternären Verbindungen derselben, die durch Quaternisieren derselben mit einem Alkylhalogenid oder dgl. erhalten werden. Die kationischen Vinylmonomeren (B) können entweder allein oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Zu den Alkylhalogeniden gehören beispielsweise Methylchlorid, Ethylchlorid, Methylbromid, Ethylbromid, Methyliodid und Benzylchlorid. Dimethylaminoethyl-(meth)acrylat und Dimethylaminoethylmethyl-(meth)acrylatechlorid sind bevorzugt.

65

Als in Wasser unlösliche nicht-ionische Vinylmonomere (C) können solche verwendet werden, die mit dem oben an-

# DE 100 62 355 A 1

gegebenen anionischen Vinylmonomeren und kationischen Vinylmonomeren copolymerisierbar sind. Dazu gehören beispielsweise lineare oder verzweigte Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und aromatische Vinyl-Verbindungen wie Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol. Propyl(meth)acrylat und Butyl(meth)acrylat sind bevorzugt. Die in Wasser unlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomeren (C) können entweder allein oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Unter dem hier verwendeten Ausdruck "in Wasser unlöslich" ist zu verstehen, dass die Löslichkeit in Wasser bei 25°C nicht mehr als 2% beträgt. Wenn ein solches nichtionisches Vinylmonomer mit einem großen hydrophoben Gruppenrest verwendet wird, wird das Copolymer an der zu behandelnden Oberfläche ausreichend adsorbiert und dadurch kann ein ausgezeichneter Effekt erzielt werden.

Was die relativen Mengen des anionischen Vinylmonomers (A), des kationischen Vinylmonomers (B) und des in Wasser unlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomers (C) angeht, die erfundungsgemäß copolymerisiert werden sollen, beträgt das Verhältnis (A)/(B) vorzugsweise 80/20 bis 20/80, insbesondere 70/30 bis 25/75 und besonders bevorzugt 60/40 bis 30/70 (jeweils Mol-%). Das Verhältnis von (C) zu den Gesamtmonomeren, d. h.  $(C)/[(A)+(B)+(C)]$  beträgt vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

Das durchschnittliche Molekulargewicht des erfundungsgemäß verwendeten Copolymers beträgt vorzugsweise 1000 bis 1000000, besonders bevorzugt 5000 bis 800000. Was die Lösungsviskosität des erfundungsgemäßen Copolymers angeht, so beträgt die Viskosität einer 30 massenprozentigen wässrigen Lösung des Copolymers bei 25°C vorzugsweise 0,1 bis 200 Pa · s, besonders bevorzugt 1 bis 150 Pa · s.

In der erfundungsgemäßen Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung, welche die oben genannten Vinylmonomeren (A) bis (C) enthält, beträgt der Copolymer-Gehalt vorzugsweise 0,01 bis 20 Massenprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Massenprozent, bezogen auf die Zusammensetzung. Die Zusammensetzung liegt vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung vor. Die Zusammensetzung kann außerdem eine oder mehrere Komponenten enthalten, ausgewählt aus wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln, z. B. linearen oder verzweigten Monohydroxyalkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Polyhydroxyalkoholen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Ethylenoxid-Addukten und Propylenoxid-Addukten; und anionischen, kationischen, nicht-ionischen und amphoteren Tensiden. Wasser ist als Rest verwendbar.

Das ampholytische amphiphile Copolymer, das als erfundungsgemäßes Oberflächenbehandlungsmittel verwendet wird, kann nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren leicht hergestellt werden.

Das erfundungsgemäß verwendete Copolymer kann leicht hergestellt werden durch Anwendung eines radikalischen Lösungspolymerisationsverfahrens, bei dem eine Monomermischungs-Lösung und eine Initiator-Lösung kontinuierlich in Wasser eingetroft werden, das als Polymerlösungsmittel verwendet wird, um so die Polymerisation auf stabile Weise durchzuführen.

Als Monomermischungslösung wird eine die oben genannten Komponenten (A) bis (C) enthaltende Lösung verwendet. Der pH-Wert der Monomermischungslösung wird vorzugsweise auf 6,0 oder darunter eingestellt. Durch Einstellung des pH-Wertes kann die Polymerisationsreaktion gleichmäßig durchgeführt werden und die Zusammensetzung des erhaltenen Copolymers kann einheitlich gemacht werden und als Folge davon weist das erhaltene Produkt ausgezeichnete Eigenschaften auf. Obgleich der untere Grenzwert des pH-Wertes keinen speziellen Beschränkungen unterliegt, beträgt er vorzugsweise 1 oder mehr, vom Standpunkt der Korrosion der Apparatur, der Haltbarkeit des erhaltenen Polymers und der Homogenität der Zusammensetzung des erhaltenen Polymers aus betrachtet. Der pH-Wert kann mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Citronensäure oder dgl. eingestellt werden. Obgleich die Gesamt-Vinylmonomer-Konzentration in der wässrigen Lösung keinen speziellen Beschränkungen unterliegt, beträgt sie vorzugsweise 5 bis 50 Massenprozent, besonders bevorzugt 20 bis 45 Massenprozent.

Was die Initiator-Lösung angeht, so ist der Polymerisationsinitiator ein in dem Polymerisationslösungsmittel, wie es allgemein für die radikalische Polymerisation verwendet wird, löslicher Initiator. Zu den hier verwendbaren Polymerisationsinitiatoren gehören Peroxide wie Kaliumpersulfat und Natriumpersulfat; eine Kombination aus einem solchen Peroxid mit einem Reduktionsmittel wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit oder L-Ascorbinsäure; und Azo-Verbindungen wie 2,2'-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis-2-(2-imidazolinyl)propanhydrochlorid.

Zweckmäßig werden die Monomer-Lösungen und die wässrige Initiator-Lösung getrennt und kontinuierlich in das Polymerisationslösungsmittel eingetroft, sodass die Polymerisationswärme abgeführt werden kann und die Polymerisation im beim Transport der Lösungen verhindert werden kann, um eine stabile Polymerisation zu ermöglichen. Ein Teil des oder der gesamte Polymerisationsinitiator kann vorher dem Polymerisationslösungsmittel zugegeben werden.

Das als Polymerisationslösungsmittel verwendete Wasser kann ionenausgetauschtes Wasser sein. Das Wasser kann aber auch Salze, wie NaCl, NaBr, KCl, Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid, in einer Menge von nicht höher als 5% enthalten. Das Polymerisationsverfahren ist zweckmäßig eine wässrige Lösungs-Polymerisation vom Standpunkt der Kostensenkung und der Aufrechterhaltung einer hohen Ausbeute aus betrachtet.

Die Rührkräfte (Pv) pro Einheitsvolumen in den Monomertanks und in dem Polymerisationstank im Verlaufe der Polymerisation betragen vorzugsweise 0,2 bis 3 kW/m<sup>3</sup> bzw. 0,3 bis 5 kW/m<sup>3</sup>. Durch Einstellen der Pv in diesen Bereichen können die folgenden Vorteile erzielt werden: ein Schäumen der Lösung kann verhindert werden, um die Polymerisation zu steuern; die Polymerisation kann wirksam durchgeführt werden; und das erhaltene Polymer weist eine homogene Zusammensetzung und ausgezeichnete Eigenschaften auf, weil das in Wasser unlösliche Monomer stabil gehalten wird.

Die Polymerisations-Temperatur wird vorzugsweise auf 50 bis 95°C eingestellt. Durch Einstellung der Polymerisation in diesem Bereich kann eine Schaumbildung der Lösung in einem Polymerisationstank verhindert werden, um das Polymer in stabiler Weise zu synthetisieren, es ist kein spezieller Initiator erforderlich und die Synthesezeit kann in praktisch vorteilhafter Weise verkürzt werden.

Die Polymerisationszeit, die in Abhängigkeit von der Monomer-Konzentration und der Polymerisations-Temperatur variiert, beträgt etwa 1 bis 12 h, vorzugsweise 3 bis 10 h.

Die erfundungsgemäße wässrige, gegen Verschmutzung bzw. Verfärbung beständig machende Zusammensetzung kann den vorstehend beschriebenen ampholytischen Polyelektrolyten entweder allein oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben enthalten. Die Konzentration des ampholytischen Polyelektrolyten in der wässrigen, gegen Verschmutzung bzw. Verfärbung beständig machenden Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30%, beson-

# DE 100 62 355 A 1

ders bevorzugt 0,01 bis 20%. Der Rest ist vorzugsweise Wasser. Die erfundungsgemäße wässrige, gegen Verschmutzung bzw. Verfärbung beständig machende Zusammensetzung kann in Form von Granulaten, in Form eines Gels und in Form einer Flüssigkeit vorliegen. Vom Standpunkt der Leichtigkeit der Verwendung aus betrachtet, ist die flüssige Form bevorzugt.

Eine Zusammensetzung, die zusätzlich zu der gegen Verschmutzung bzw. Verfärbung beständig machenden Eigenschaft und dem Adsorptionsvermögen eine Detergens-Eigenschaft hat, kann erhalten werden durch Herstellung eines Detergents für eine harte Oberfläche, das die vorstehend beschriebene wässrige gegen Verschmutzung beständig machende Zusammensetzung enthält. Die Detergens-Zusammensetzung für eine harte Oberfläche kann beispielsweise Tenside, wie ein anionisches Tensid, ein kationisches Tensid, ein nichtionisches Tensid und ein ampholytisches Tensid, einen Weichmacher (wie Ethylcarbitol), einen Chelatbildner (wie EDTA), ein Lösungsmittel (wie Ethanol), einen pH-Wert-Regulator (wie Citronensäure) und ein Parfüm enthalten. Das Detergent für eine harte Oberfläche enthält vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% des anionischen Tensids und/oder des nicht-ionischen Tensids.

Erfundungsgemäß können die schmutzabweisend machenden Eigenschaften der Oberfläche eines Substrats verliehen werden durch Adsorbieren eines ampholytischen Polyelektrolyten an der Oberfläche und anschließendes Inkontaktbringen der Oberfläche mit Wasser unter Bildung einer Wasser-Membran darauf. Die Substrate (Substanzen), deren Oberflächen behandelt werden können, sind beispielsweise FRP-Platten (faserverstärkte Kunststoffe), rostfreier Stahl, künstlicher Marmor, ABS-Harz, Polypropylen-Platten und Polyethylen-Platten. Unter dem hier verwendeten Ausdruck Wasser-Membran ist eine auf der zu behandelnden Oberfläche gebildete wässrige Schicht zu verstehen. die schmutzabweisend machende Behandlung wird vorzugsweise mit der vorstehend beschriebenen wässrigen schmutzabweisend machenden Zusammensetzung oder Detergens-Zusammensetzung für eine harte Oberfläche gemäß der vorliegenden Erfahrung durchgeführt.

Auf diese Weise ist es erfundungsgemäß möglich, ein wirksames Oberflächenbehandlungsmittel bereitzustellen, das in Form einer wässrigen Lösung desselben aufgebracht werden kann oder als Detergent verwendet werden kann und das an der Oberfläche fest haftet, selbst dann, wenn die Oberfläche mit Wasser in Kontakt gebracht wird, um die Oberfläche gegen Schmutz oder Staub zu schützen oder die leichte Entfernung von Schmutz von der Oberfläche zu ermöglichen. Selbst wenn in einer Waschstufe Wasser zum Abspülen verwendet wird, werden die aktiven Komponenten in der Zusammensetzung durch das Abspülen nicht entfernt, sondern verbleiben auf der zu reinigenden Oberfläche, wobei sie ihr schmutzabweisend machende Eigenschaften verleihen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

## Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 6

### Herstellung von Copolymeren

280 Teile ionenausgetausches Wasser wurden in einen mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoff-Einleitungsrohr, einer Öffnung zum Eintropfen von Monomeren und einer Öffnung zum Eintropfen eines Initiators ausgestatteten 1 l-Kolben eingeführt. Das ionenausgetauschte Wasser wurde mit einer solchen Geschwindigkeit gerührt, dass bei Beendigung der Polymerisation eine vorgegebene Rührkraft erreicht wurde. Die Temperatur wurde in einem Stickstoffstrom auf 90°C erhöht, um ein Polymerisationslösungsmittel zu erhalten. Dann wurden die Monomeren und ionenausgetausches Wasser in einen 500 ml-Becher eingeführt, wobei eine Konzentration erhalten wurde, wie sie in der Tabelle 1 angegeben ist. Die erhaltene Mischung wurde mit Schwefelsäure auf einen vorgegebenen pH-Wert, wie in der Tabelle 1 angegeben ist, eingestellt. Das Röhren mit dem Rührer wurde fortgesetzt, um die anfängliche Rührkraft auf einen vorgegebenen Wert einzustellen, wobei eine Monomeremischungslösung erhalten wurde. Natriumpersulfat als Initiator in einer Menge, wie sie in der Tabelle 1 angegeben ist, und 100 Teile ionenausgetausches Wasser wurden in einen 200 ml-Becher gegeben, wobei eine homogene Initiator-Lösung erhalten wurde. Die gesamte Initiator-Lösung und die Monomeremischungslösung wurden kontinuierlich 3 h lang in das Polymerisationslösungsmittel eingetropft, während die Temperatur des Polymerisationslösungsmittels bei dem in der Tabelle 1 angegebenen Wert gehalten wurde. Nach dem Fortsetzen des Erhitzen und Rührens bei einer Temperatur, wie sie in der Tabelle 1 angegeben ist, für 5 h wurde ein Copolymer erhalten. Die Monomeren, die jeweils in der wässrigen Polymerlösung zurückblieben, wurden analysiert unter Anwendung des restlichen Acrylmonomer-Testverfahrens 2 des Standard Testverfahrens für Comprehensive Licensing Standards of Cosmetics by Category (JCLs), wobei gefunden wurde, dass die Monomer-Umwandlungsrate in allen Fällen mindestens 99% betrug. Die relativen Mengen der Monomeren in dem erhaltenen Copolymer sind in der Tabelle 1 angegeben.

## Beispiele 7 bis 9

55

### Herstellung von Verbindungen

280 Teile ionenausgetausches Wasser wurden in einen mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoff-Einleitungsrohr, einer Öffnung zum Eintropfen der Monomeren und einer Öffnung zum Eintropfen eines Initiators ausgestatteten 1 l-Kolben eingeführt. Das ionenausgetauschte Wasser wurde mit einer solchen Geschwindigkeit gerührt, dass bei Beendigung der Polymerisation eine vorgegebene Rührkraft erzielt wurde. Die Temperatur wurde in einem Stickstoffstrom auf 80°C erhöht und dann wurden 35 Gew.-% (2,3 Teile), bezogen auf die vorgegebene Menge, des Initiators zugegeben. Dann wurden die Monomeren und das ionenausgetauschte Wasser in einen 500 ml-Becher eingeführt zur Erzielung der in der Tabelle 1 angegebenen Konzentration. Die erhaltene Mischung wurde mit Citronensäure auf einen vorgegebenen pH-Wert eingestellt. Das Röhren wurde fortgesetzt, um die anfängliche Rührkraft auf einen vorgegebenen Wert einzustellen, wobei man eine Monomeremischungslösung erhielt. Der Rest (65 Gew.-%) (4,3 Teile) Natriumpersulfat als Initiator und 47 Teile ionenausgetausches Wasser wurden in einen 200 ml-Becher gegeben,

# DE 100 62 355 A 1

wobei eine homogene Initiator-Lösung erhalten wurde. Die gesamte Initiator-Lösung und die gesamte Monomer-mischungslösung wurden kontinuierlich 3 h lang in das Polymerisationslösungsmitel eingetropft, während die Temperatur des Polymerisationslösungsmitels bei dem in der Tabelle 1 angegebenen Wert gehalten wurde. Nach dem Fortsetzen des Erhitzen und Röhrens bei einer Temperatur, wie sie in der Tabelle 1 angegeben ist, für 5 h wurde ein Copolymer erhalten. Die in der wässrigen Polymerlösung jeweils verbleibenden Monomeren wurden analysiert nach dem restlichen Acryl-Monomer-Testverfahren 2 des Standard-Testverfahrens für Comprehensive Licensing Standards of Cosmetics by Category (JCLS), wobei gefunden wurde, dass die Monomer-Umwandlungsrate in allen Fällen mindestens 99% betrug. Die relativen Mengen der Monomeren in dem erhaltenen Copolymer sind in der Tabelle 1 angegeben.

## 10 Bewertung der Wirksamkeit als Oberflächenbehandlungsmittel

Es wurde eine 0,5%ige wässrige Lösung jedes der in den Beispielen 1 bis 9 und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 erhaltenen Copolymeren hergestellt (die Viskosität jeder Lösung, die bei 25°C bestimmt wurde, ist in der Tabelle 1 angegeben). Wenn harte Oberflächen (FRP-Platten und ABS-Platten) behandelt werden sollten, wurde 1 g jeder wässrigen Lösung auf eine 10 cm × 10 cm große Oberfläche derselben mit einem Stück Gaze aufgebracht. Wenn weiche Oberflächen behandelt werden sollten, wurden sie mit der gleichen Gewichtsmenge der wässrigen Lösung imprägniert und dann wurde die Lösung mit einer ausreichenden Menge Wasser abgewaschen, wobei die Proben erhalten wurden. Auf jede Probe wurde einmal Ruß aufgesprüht und dann abgebürstet. Die Proben wurden erneut mit Wasser gewaschen und die Haftung des Rußes wurde unter Anwendung der folgenden Kriterien makroskopisch beurteilt:  
 15 O: der Ruß haftete kaum  
 20 X: der Ruß blieb haften

Tabelle 1

## 25 Liste der synthetisierten Copolymeren und ihre Wirksamkeiten

	(A)/(B)-Molverhältnis	(C)	(C)/(A)+(B)+(C) (Gew.-%)	Monomer-Konzentration (Gew.-%)	pH-Wert	Initiator (Mol-%, bezogen auf das Monomer)
--	-----------------------	-----	-----------------------------	-----------------------------------	---------	--------------------------------------------

30 Beisp.

1	MAA/DM=40/60	EMA	10	30	5	1,5
2	MAA/DM=50/50	iPMA	6	25	3	1
3	MAA/DM=40/60	tBMA	10	30	4	1,5
4	MAA/DMC=60/40	tBMA	16	40	2	1,5
5	MAA/DMC=30/70	EMA	5	30	3	1
6	MAA/MAPTAC=50/50	BMA	2	25	4	1
7	MAA/DM=40/60	tBMA	4	30	5	1,5
8	MAA/DM=40/60	tBMA	6	30	5	1,5
9	MAA/DM=40/60	nBMA	5	30	5	1,5

45 Vegl.Bsp.

1	AAc/DM=50/50	MMA	9	30	5	1
2	AMPS/DMC=50/50	HEMA	14	20	7	0,5
3	AAc	BMA	5	30	3	1
4	DMC	-	-	25	7	1
5	AAc/DMAPAA=50/50	AAm	2	25	5	1
6	kein Polymer					

60

65

DE 100 62 355 A 1

	Pv des Polymertanks (kW/m³)	Pv des Monomer-tanks (kW/m³)	Temperatur (°C)	Aussehen der Lösung	Viskosität der Lösung (Pa.s/ 25°C)	Wirksamkeit der 0,5 %igen wässrigen Lösung
--	-----------------------------	------------------------------	-----------------	---------------------	------------------------------------	--------------------------------------------

Beisp.

1	2	0,4	90	homogene Lösung	8	O
2	2	0,4	90	"	10	O
3	0,5	1	85	"	6	O
4	3	1,5	85	"	100	O
5	2	0,4	85	"	50	O
6	1	0,4	70	"	15	O
7	1,5	0,2	80	"	5	O
8	2	0,4	80	"	4	O
9	2	0,4	80	"	6	O

Vegl.Bsp.

1	2	0,4	90	homogene Lösung	25	X
2	2	1	90	das Polymer fiel aus der homogenen Lösung aus	-	X
3	2	0,4	90	homogene Lösung	25	X
4	0,5	0,4	80	"	5	X
5	2	0,2	90	Gel	-	X
6	kein Polymer					X

Die Abkürzungen in der Tabelle 1 haben die folgenden Bedeutungen:  
AAC: Acrylsäure  
MAA: Methacrylsäure  
AMPS: 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure  
DM: Dimethylaminoethylmethacrylat  
MAPTAC: Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid  
DMC: Dimethylaminoethyl-methylammoniummethacrylatechlorid  
DMAPAA: Dimethylaminopropylacrylamid  
EMA: Ethylmethacrylat  
iPMA: Isopropylmethacrylat  
nBMA: Butylmethacrylat  
tBMA: t-Butylmethacrylat  
AAm: Acrylamid  
MMA: Methylmethacrylat  
HEMA: Hydroxyethylmethacrylat

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 100 62 355 A 1

Tabelle 2

Aussehen der einmal mit Ruß besprühten Oberfläche, die abgebürstet und mit Wasser gewaschen worden ist

	behandelte Oberfläche	Polymer	Konzentration der wässrigen Lösung (%)	verbleibender Ruß
<b>Beispiel 10</b>	Haare	<b>Beispiel 1</b>	5	O
<b>Beispiel 11</b>	feiner Baumwollstoff	<b>Beispiel 1</b>	15	O
<b>Vergl.-Bsp. 8</b>	Haare	<b>Vergl.-Bsp. 3</b>	5	X
<b>Vergl.-Bsp. 9</b>	feiner Baumwollstoff	-	-	X

## Formulierungsbeispiele

Es wurden die folgenden Shampoo-Zusammensetzungen 1 und 2 hergestellt:

1. 16% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat (3 EO), 2% Lauroylmethanolamid, 1,5% Copolymer jedes der Beispiele 1 bis 9, 0,1% Parfüm, 0,1% Antiseptikum, Rest Wasser (insgesamt 100%).  
Nach dem Waschen der Haare mit der Zusammensetzung waren die Haare nicht klebrig und fühlten sich nicht steif an und die Haare konnten frei von anhaftendem Schmutz gehalten werden.
2. 10% Kokosnussöl-Fettsäuredimethylaminosulfobetain, 5% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat (3 EO), 1,5% Copolymer jedes der Beispiele 1 bis 9, 0,1% Parfüm, 0,1% Antiseptikum, Rest Wasser (insgesamt 100%).
3. 1,5% Stearyltrimethylammoniumchlorid, 2% Cetanol, 1,5% Copolymer jedes der Beispiele 1 bis 9, 0,1% Parfüm und Rest Wasser (insgesamt 100 %).  
Nach dem Waschen der Haare mit der Zusammensetzung als Abspülmittel waren die Haare nicht klebrig und sie fühlten sich nicht steif an und sie konnten frei von anhaftendem Schmutz gehalten werden.
4. 1% Polyoxyethylen (10 EO)nonylphenoether, 1% Copolymer jedes der Beispiele 1 bis 9, 20% Ethanol, 0,1% Parfüm, Rest Wasser (insgesamt 100 %).  
Nach dem Waschen der Haare mit der Zusammensetzung als Konditioniermittel war das Haar nicht klebrig und fühlte sich nicht steif an und das Haar konnte frei von anhaftendem Schmutz gehalten werden.
5. 1% Polyoxyethylen (10 EO)laurylether, 20% Natriumalkylbenzolsulfonat, 0,5% Copolymer jedes der Beispiele 1 bis 9,5% Ethanol und Rest Wasser (insgesamt 100%).  
Nach dem Waschen einer Faser mit der Zusammensetzung als Faserbehandlungsmittel haftete kein Schmutz an der Faser.

## Beispiele 12 bis 28

- Unter Anwendung des nachstehend beschriebenen Polymerisationsverfahrens wurden ampholytische Polyelektrolyte 12 bis 24 hergestellt. Die folgenden Massenprozentsätze wurden bestimmt durch Einsetzen des anionischen Monomers oder der anionischen Gruppe in dem Betain-Teil als Säure-Typ:
  - 12: Acrylsäure/Trimethylaminoethylmethacrylat = 26/74 (Massenprozent) [50/50 (Mol-%)];
  - 13: Methacrylsäure/Dimethylaminoethylmethacrylat/t-Butylmethacrylat = 25/69/6 (Massenprozent);
  - 14: Acrylamidopropansulfonsäure/Dimethylaminoethylmethacrylat/n-Butylmethacrylat = 39,4/55,6/5 (Massenprozent);
  - 15: Methacrylsäure/Dimethylaminoethylmethacrylat/Methoxy[ethylenoxy-(EO = 23)]methacrylat = 30/54,8/15,2 (Massenprozent);
  - 16: Acrylsäure/Trimethylaminoethylmethacrylat/Ethylmethacrylat/Methoxy-[ethylenoxy (EO = 23)]methacrylat = 18,8/66,2/5/10 (Massenprozent)
  - 17: Poly-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-methylcarboxylat;
  - 18: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-methylcarboxylat/t-Butylmethacrylat = 98/2 (Massenprozent);
  - 19: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-methylcarboxylat/Methoxy[ethylenoxy (EO = 9)]methacrylat = 95/5 (Massenprozent);
  - 20: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-methylcarboxylat/Ethylmethacrylat/Methoxy[ethylenoxy (EO = 9)]methacrylat = 90/2/8 (Massenprozent);
  - 21: Poly-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-(hydroxy)propansulfonat;
  - 22: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-(hydroxy)propansulfonat/t-Butylmethacrylat = 98/2 (Massenprozent);

# DE 100 62 355 A 1

prozent);

23: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-(hydroxy)propansulfonat/Methoxy[polyethylenglycol [(EO = 9)]methacrylat = 95/5 (Massenprozent);

24: N-Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-N-(hydroxy)propansulfonat/Ethylmethacrylat/Methoxy[polyethylenglycol (EO = 9)]methacrylat = 90/2/8 (Massenprozent);

25: Albumin (ein Produkt der Firma TOKYO KASEI KOGYO Co., Ltd.)

5

## Polymerisationsverfahren

### Polymerisation zur Herstellung des ampholytischen Polyelektrolyten 2

10

13 g Methacrylsäure, 35,6 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 3,1 g t-Butylacrylat, 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 100 g Ethylalkohol wurden in einen mit einem Rückflusskühler, einem Tropfrichter, einem Thermometer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Rührer ausgestatteten zerlegbaren Kolben eingeführt. Sie wurden 30 min lang unter Einleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt.

15

Die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 75°C erhöht und die Reaktion wurde 6 h lang durchgeführt. Das Produkt wurde aus dem Reaktor entnommen und das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck eingeengt und entnommen, wobei man ein festes Produkt erhielt, das gelöst und 7 Tage lang dialysiert wurde. Die erhaltene wässrige Lösung wurde eingeengt und dann gefriergetrocknet, wobei man 49 g eines amphoteren Polymers erhielt. Dieses Produkt wies ein massendurchschnittliches Molekulargewicht von 200 000 auf.

20

Die ampholytische Polyelektrolyte 11, 15 und 16 wurden ebenfalls nach dem gleichen Polymerisations-Verfahren, wie es vorstehend beschrieben wurde, hergestellt.

### Polymerisation zur Herstellung des ampholytischen Polyelektrolyten 14

25

14,4 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 20,4 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 1,8 g t-Butylacrylat, 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 100 g N,N-Dimethylformamid wurden in einen mit einem Rückflusskühler, einem Tropfrichter, einem Thermometer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Rührer ausgestatteten zerlegbaren Kolben eingeführt. Sie wurden 30 min lang unter Einleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt.

30

Die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 70°C erhöht und die Reaktion wurde 6 h lang durchgeführt. Das Produkt wurde aus dem Reaktor entnommen und aus Ethanol wieder ausgefällt, wobei man ein festes Produkt erhielt, das gelöst und 7 Tage lang dialysiert wurde. Die erhaltene Lösung wurde eingeengt und dann gefriergetrocknet, wobei man 34 g eines ampholytischen amphiphilen Polymers erhielt.

Dieses Produkt hatte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 180000.

35

### Polymerisation zur Herstellung des ampholytischen Polyelektrolyten 18 (Betain-Struktur)

49 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 1,4 g t-Butylacrylat, 0,31 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 100 g Ethylalkohol wurden in einen mit einem Rückflusskühler, einem Tropfrichter, einem Thermometer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Rührer ausgestatteten zerlegbaren Kolben eingeführt. Die Reaktion wurde 4 h lang unter Einleiten von Stickstoff bei 80°C durchgeführt. Eine Lösung von 47,4 g Bromessigsäure in 70 g Ethanol wurde zu der erhaltenen Polymerisations-Reaktionsflüssigkeit zugegeben und es wurde gründlich gerührt. Eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxid in 100 g Ethanol wurde mittels einer Tropfrichters in die Reaktionsmischung eingetropft und die Reaktion wurde in einem Stickstoffstrom 5 h lang bei 80°C durchgeführt, wobei die ampholytische Verbindung erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und dann filtriert, um die Niederschläge zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde durch Trocknen unter verminderter Druck entfernt, wobei man 64 g eines festen Produkts erhielt.

40

Das massendurchschnittliche Molekulargewicht der erhaltenen Verbindung betrug 120000. Die Bindungsrate des Carboxymethylrestes in dem ampholytischen Copolymer betrug 100%, bezogen auf alle Stickstoffatome in dem Copolymer.

45

Die ampholytischen Polyelektrolyte 17, 19 und 20 wurden ebenfalls nach dem gleichen Polymerisationsverfahren, wie es vorstehend beschrieben wurde, hergestellt.

50

### Polymerisation zur Herstellung des ampholytischen Polyelektrolyten 22 (Betain-Struktur)

55

49 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 1,9 g t-Butylacrylat, 0,31 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 100 g Ethylalkohol wurden in einen mit einem Rückflusskühler, einem Tropfrichter, einem Thermometer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Rührer ausgestatteten zerlegbaren Kolben eingeführt. Sie wurden 4 h lang unter Einleiten von Stickstoff bei 80°C gerührt.

60

Eine Lösung von 67,5 g Natrium-2-hydroxy-3-propansulfonat in 70 g Ethanol/Wasser (Massen-Verhältnis: 50/50) wurde zu der erhaltenen Polymerisations-Reaktionsflüssigkeit zugegeben und es wurde gründlich gerührt und die Reaktion wurde 5 h lang in einem Stickstoffstrom bei 80°C durchgeführt, wobei man die ampholytische Verbindung erhielt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und dann filtriert, um die Niederschläge zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde durch Trocknen unter verminderter Druck entfernt, wobei man 93 g eines festen Produkts erhielt.

65

Das massendurchschnittliche Molekulargewicht der erhaltenen Verbindung betrug 110000. Die Bindungsrate des Sulfobetainrestes in dem ampholytischen Copolymer betrug 100%, bezogen auf sämtliche Stickstoffatome in dem Copolymer.

Die ampholytischen Polyelektrolyte 21, 23 und 24 wurden ebenfalls nach dem gleichen Polymerisationsverfahren, wie

# DE 100 62 355 A 1

es vorstehend beschrieben wurde, hergestellt.

Detergents-Zusammensetzungen für harte Oberflächen wurden unter Verwendung eines der vorstehend beschriebenen ampholytischen Polyelektrolyte 12 bis 25 (Beispiele 12 bis 28), von Acrylsäure (AC-30S, einem Produkt der Firma NICHON JUNYAKU Co., Ltd.: Vergleichsbeispiel 10) und von kationisierter Cellulose (KGP; einem Produkt der Firma Lion Corporation: Vergleichsbeispiel 11) nach Tabelle 3, in der die Komponenten und Konzentrationen angegeben sind, hergestellt. In dem Vergleichsbeispiel 12 wurde kein ampholytischer Polyelektrolyt verwendet.

Das Adsorptionsvermögen, die schmutzabweisend machenden Eigenschaften und das Anföhnen nach der Oberflächenbehandlung wurden unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren bewertet, wobei die in der Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse erhalten wurden.

10

## Adsorptionsvermögen (um die Oberfläche mit der Verbindung hydrophil zu machen)

0,5 g des flüssigen Präparats jeder Zusammensetzung wurden auf ein 10 cm × 10 cm großes Stück einer FRP-Platte aufgebracht. Nach dem gründlichen Spülen mit Wasser wurde die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser untersucht, um zu beurteilen, ob die Oberfläche hydrophil war oder nicht:

O: die Oberfläche kann mit Wasser mindestens 1 min lang feucht gehalten werden (stark hydrophil);

Δ: die Oberfläche kann nicht länger als 10 s mit Wasser feucht gehalten werden (nicht stark hydrophil);

X: das Wasser fließt ab und die Oberfläche kann nicht mit Wasser feucht gehalten werden (nicht hydrophil).

20

## Schmutzabweisend machende Eigenschaften

In den Tests wurde künstlicher Schmutz verwendet, bestehend aus 0,05% künstlichem Talg (umfassend 45% Ölsäure, 25% Triolein, 19,5% Stearinsäure, 4% Squalen, 4% flüssiges Paraffin und 2,5% Cholesterin), 0,003% Kohlenstoff und 0,003% Fettsäure-Calcium. 0,5 g des flüssigen Präparats wurden auf Stücke einer FRP-Platte (Fläche 10 cm × 10 cm) als Material für Badewannen sowie auch auf Stücke aus rostfreiem Stahl (SUS-316) (Fläche 10 cm × 10 cm) als Material für Spülbecken aufgebracht. Nach dem gründlichen Spülen mit Wasser wurden die schmutzabweisenden Eigenschaften in die folgenden vier Gruppen unterteilt:

○: beide Materialien wurden nicht verschmutzt;

O: beide Materialien wurden kaum verschmutzt;

30 Δ: beide Materialien wurden leicht verschmutzt;

X: beide Materialien wurden stark verschmutzt.

## Anföhnen nach der Oberflächenbehandlung

35 Zehn Mitglieder eines Testgremiums nahmen die Proben mit nach Hause und verwendeten sie als Detergentien für ihre Badewannen (Material/Anzahl der Gremiummitglieder: FRP/6, rostfreier Stahl/2, Emaille/1 und künstlicher Marmor/1). In den Tests wurde das rauhe Anföhnen an der Wasserlinie der Badewanne nach dem Baden und dem Ablassen des heißen Wassers geprüft, um die Ergebnisse zu vergleichen, die erhalten wurden nach der Verwendung von erfundungsgemäßen Detergentien und solchen, die auf dem Markt erhältlich sind. Die Ergebnisse wurden in die folgenden vier Gruppen unterteilt:

○: kein rauhes Anföhnen;

O: im wesentlichen kein rauhes Anföhnen;

Δ: leicht rauhes Anföhnen;

X: sehr rauhes Anföhnen.

45

50

55

60

65

DE 100 62 355 A 1

Tabelle 3

Komponente (Gew.-%)	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Bsp. 15
Copolymer 1	0,1	0,3	0,5	1,0
Natriumdodecylbenzolsulfonat	2,0	2,0	2,0	2,0
Dodecytrimethylaminchlorid	-	0,1	-	0,1
Polyoxyethylen (30)-laurylether	0,5	0,5	0,5	0,5
N,N-Dimethyl-N-dodecyl-N-carboxyammoniumbetain	0,1	-	0,1	0,1
(C12) Fettsäure-Kaliumsalz	0,5	1,0	0,5	1,5
EDTA	2,0			
Citronensäure	2,0			
Ethanol	1,0			
Wasser	Rest			
Adsorptionsvermögen	O	O	O	O
schmutzabweisend machende Eigenschaften	©	©	©	©
Anföhren nach der Oberflächenbehandlung	©	©	©	©

Die Zusammensetzungen in den Beispielen und Vergleichsbeispielen in den folgenden Tabellen 4, 5 und 6 waren die gleichen wie in Beispiel 12, jedoch mit der Ausnahme, dass die Art und Menge der Verbindungen und die Wassermenge variiert wurden.

Tabelle 4

(Gew.-%)	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20
(Verbindung)	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Konzentration	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Adsorptionsvermögen	O	O	O	O	O
schmutzabweisend machende Eigenschaften	©	©	©	©	©
Anföhren nach der Oberflächenbehandlung	©	©	©	©	©

DE 100 62 355 A 1

Tabelle 5

(Gew.-%)	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
(Verbindung)	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11
Konzentration	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Adsorptionsvermögen	O	O	O	O	O
schmutzabweisend machende Eigenschaften	C	C	C	C	C
Anföhlen nach der Oberflächenbehandlung	C	C	C	C	C

Tabelle 6

Es wurde das gleiche Verfahren wie vorstehend beschrieben wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, dass Polyacrylsäure (AC-30S, ein Produkt der Firma NIHON JUNYAKU Co., Ltd.) oder kationisierte Cellulose (KGP; ein Produkt der Firma Lion Corporation) als Verbindung verwendet wurde.

Wenn die Menge der Verbindung 0% betrug, waren das Adsorptionsvermögen, die schmutzabweisend machenden Eigenschaften und das Anföhlen nach der Oberflächenbehandlung alle X.

(Gew.-%)	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Vergl.-Bsp. 10	Vergl.-Bsp. 11	Vergl.-Bsp. 12
(Verbindung)	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Polyacrylsäure	kationisierte Cellulose	-
Konzentration	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	O
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Adsorptionsvermögen	O	O	O	X	X	X
schmutzabweisend machende Eigenschaften	C	C	C	X	X	X
Anföhlen nach der Oberflächenbehandlung	C	C	C	X	X	X

Patentansprüche

- Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung, die ein Copolymer aus einem anionischen Vinylmonomer (A), einem kationischen Vinylmonomer (B) und einem in Wasser unlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomer (C) enthält.
- Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Copolymer ein ampholytisches amphiphiles Copolymer ist.
- Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die relativen Mengen für das anionische Vinylmonomer (A), das kationische Vinylmonomer (B) und das in Wasser unlösliche nicht-ionische Vinylmonomer (C), die copolymerisiert werden sollen, in einem Verhältnis (A)/(B) von 80/20 bis 20/80 (Mol-%) und in einem Verhältnis (C)/[(A)+(B)+(C)] von 0,01 bis 50 (Gew.-%) vorliegen.
- Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das durchschnittliche

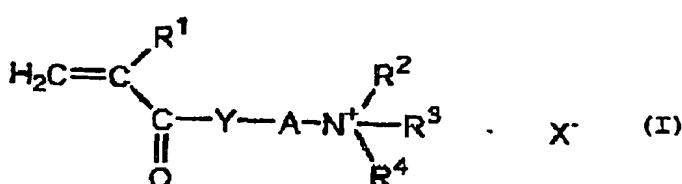
BEST AVAILABLE COPY

DE 100 62 355 A 1

Molekulargewicht des Copolymers 1000 bis 1000000 beträgt.

5. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das anionische Vinylmonomer (A) (Meth)Acrylsäure ist.

6. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das kationische Vinylmonomer (B) mindestens ein kationisches Vinylmonomer der folgenden allgemeinen Formel (I) ist:



worin bedeuten:

$\text{R}^1$  H oder die Methylgruppe,

$\text{Y}$  ein Sauerstoffatom oder NH,

A eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die eine oder mehr Hydroxylgruppen enthalten kann,

$\text{R}^2$  H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils eine Alkyl- oder Hydroxylalkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

$\text{X}^-$  ein Gegenanion.

7. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das kationische Vinylmonomer (B) Dimethylaminoethyl(meth)acrylat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylatmethylchlorid-Salz ist.

8. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das in Wasser unlösliche nicht-ionische Vinylmonomer (C) Propyl(meth)acrylat und/oder Butyl(meth)acrylat ist.

9. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die in Form einer wässrigen Lösung vorliegt.

10. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die als wässrige schmutzabweisende Zusammensetzung verwendet werden soll.

11. Oberflächenbehandlungs-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die als Detergens-Zusammensetzung für harte Oberflächen verwendet werden soll.

12. Schmutzabweisend machende Zusammensetzung, die ein Copolymer aus dem anionischen Vinylmonomer (A) und dem kationischen Vinylmonomer (B) als einen ampholytischen Polyelektrolyten enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers, das umfasst die Polymerisation eines anionischen Vinylmonomers (A), eines kationischen Vinylmonomers (B) und eines in Wasser unlöslichen nicht-ionischen Vinylmonomers (C) in einem wässrigen Lösungsmittel-System, das einen pH-Wert von 1 bis 6 aufweist, bei einer Temperatur von 50 bis 95°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY